

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011442531 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1997-420438/ 199739

XRAM Acc No: C97-134650

**Producing nano-tubes of carbon@ monolayer(s) having uniform quality - by  
generating plasma and supplying carbon@ source and metallic catalyst into  
plasma**

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9188509	A	19970722	JP 963636	A	19960112	199739 B
JP 2737736	B2	19980408	JP 963636	A	19960112	199819

Priority Applications (No Type Date): JP 963636 A 19960112

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9188509	A		5	C01B-031/02	
JP 2737736	B2		4	C01B-031/02	Previous Publ. patent JP 9188509

Abstract (Basic): JP 9188509 A

Nano-tubes of carbon monolayers are produced by generating a plasma with electrode-less RF plasma, and supplying a carbon source and metallic catalyst simultaneously, or separately, into the plasma.

USE - For producing carbon nano-tubes continuously.

ADVANTAGE - High temperature free-standing plasma up to 10000 deg. C is generated with a 4 MHz RF coil using no electrodes. This plasma is kept stably as compared with conventional methods where carbon electrodes are used. Carbon nano-tubes with uniform quality are obtained at a yield.

Dwg.1/1

Title Terms: PRODUCE; NANO; TUBE; CARBON; MONOLAYER; UNIFORM; QUALITY;  
GENERATE; PLASMA; SUPPLY; CARBON; SOURCE; METALLIC; CATALYST; PLASMA

Derwent Class: E36; F01; L02

International Patent Class (Main): C01B-031/02

International Patent Class (Additional): D01F-009/127

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-U02; F01-D09A; L02-A02B; L02-H04; N02-B01;  
N02-C01

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A427 A428 C810 M411 M730 M903 Q421

\*02\* G000 G830 M280 M320 M415 M424 M510 M520 M530 M541 M720 M903 M904  
N142 N209 N224 N304 N309 N311 N313 N441 N480 N515 N520 Q323 Q453  
9739-B1701-P 90002

Ring Index Numbers: ; 90002

Generic Compound Numbers: 9739-B1701-P

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-188509

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
D 0 1 F 9/127			D 0 1 F 9/127	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-3636

(22) 出願日 平成8年(1996)1月12日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 吉川 英樹

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

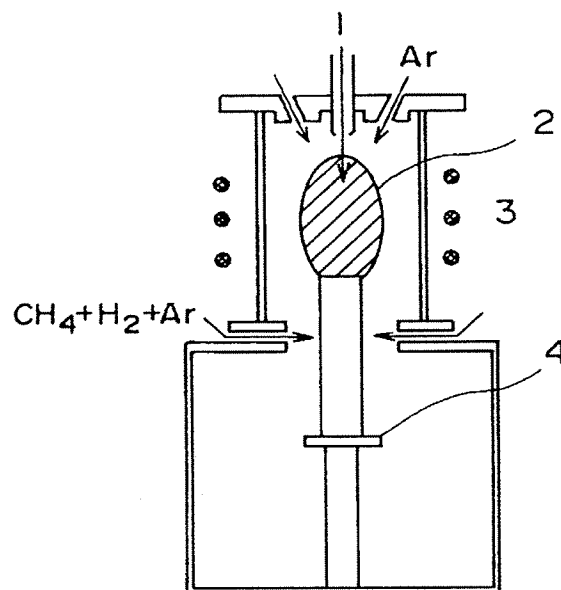
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 カーボン単層ナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高品質なカーボン単層ナノチューブを長時間製造することができなかった。

【解決手段】 無電極の高周波プラズマを用いることにより、アーク放電法にあるような電極の消耗によるプラズマ状態の変動が原理的に無く、長時間安定してカーボン単層ナノチューブを合成できる。高周波プラズマの周縁部に原料の供給とは独立に、炭素をエッチングする水素ガスやガス温度を急冷させるアルゴンガスを供給することにより、カーボン単層ナノチューブの収量を下げずに、不純物であるアモルファスカーボンやグラファイトの生成を抑えられる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 無電極の高周波プラズマを用いてプラズマを発生させ、炭素原料と金属触媒を前記プラズマ中に供給することを特徴とするカーボン単層ナノチューブの製造方法。

【請求項2】 無電極の高周波プラズマを用いてプラズマを発生させ、炭素原料と金属触媒を別々に前記プラズマ中に供給することを特徴とするカーボン単層ナノチューブの製造方法。

【請求項3】 前記炭素原料として炭化水素ガスを用いることを特徴とする請求項1または請求項2記載のカーボン単層ナノチューブの製造方法。

【請求項4】 粉体状の金属触媒を前記プラズマ中に供給することを特徴とする請求項1または請求項2記載のカーボン単層ナノチューブの製造方法。

【請求項5】 前記炭素原料および前記金属触媒として有機金属を用いることを特徴とする請求項1記載のカーボン単層ナノチューブの製造方法。

【請求項6】 前記プラズマ中に、炭素をエッチングするガスを供給することを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3または請求項4または請求項5記載のカーボン単層ナノチューブの製造方法。

【請求項7】 前記プラズマ領域の温度を局所的に低下させることを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3または請求項4または請求項5記載のカーボン単層ナノチューブの製造方法。

【請求項8】 カーボンナノチューブを捕集する基板が冷却されていることを特徴とする、請求項1または請求項2または請求項3または請求項4または請求項5または請求項6または請求項7記載のカーボンナノチューブの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボン単層ナノチューブの製造方法に関し、特に長時間の連続製造が可能なカーボン単層ナノチューブの製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】カーボンナノチューブは、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が1個あるいは数個入れ子になったものであり、外径がnmオーダーの極めて微小な物質である。

【0003】数個以上の円筒状黒鉛層が同心円状に形成された通常のカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの電気特性や化学特性に大きなばらつきがあった。そこで、チューブの形状が単層に制御されたカーボン単層ナノチューブが開発された。

【0004】カーボン単層ナノチューブの製法としては従来、電極に炭素棒を使ったアーク放電が用いられてきた。この手法では電極の炭素材を原料としてカーボンナノチューブを合成するため、製造時間の経過と共に電極

が消費するのは避けられず、アーク放電の状態自身も経時変化してしまう。

【0005】また、カーボン単層ナノチューブを高効率に合成するには、原料の炭素以外に鉄、ニッケル等の金属触媒を必要とする。アーク放電法では、これらの触媒金属はしばしば炭素電極内に埋め込んだ形で供給されるが、放電時に電極が高温になると、炭素に比べ蒸気圧が高い触媒金属が優先的に蒸発するため炭素と触媒の供給量の比率が経時変化してしまう。

【0006】以上の理由からアーク放電法では、数分間を越える製造条件の定常性を望めず、長時間のカーボン単層ナノチューブの合成が困難である。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】カーボン単層ナノチューブはその結晶性の良さから強靱な炭素繊維となるが、従来のアーク放電装置では炭素棒電極が消費され、また炭素と触媒の供給量の比率が経時変化するため数分間を越える長時間の運転ができず、実用に供せるだけのカーボン単層ナノチューブの収量を得ることは困難であった。

【0008】従ってカーボン単層ナノチューブの工業上の発展により、長時間運転が可能な合成法の確立が避け得ない課題となっている。

【0009】又、カーボン単層ナノチューブ合成時にアモルファスカーボンやグラファイトも生成してしまうため、これら他相の生成を抑制し、良質のカーボン単層ナノチューブを得る製造条件を得ることも課題となっていた。

**【0010】**

【課題を解決するための手段】先の課題を解決するにはプラズマに直接触れる炭素電極を使わずに高温プラズマを発生させる必要があるため、本発明では高周波コイルによって無電極プラズマを発生させている。

【0011】この方法は、ガス流制御でプラズマ形状を安定化させることにより、如何なる壁面にもプラズマを接触させないことが可能で、カーボン単層ナノチューブ合成に用いることにより、合成時間の制限が解消された。

【0012】なお炭素原料としては、供給量の制御性の良いガスを用いることが好ましくメタン等の炭化水素を用いることができる。

【0013】金属触媒を、炭素源とは全く独立にプラズマに供給すれば、炭素と金属触媒の供給量の比率が経時変化することがない。

【0014】カーボン単層ナノチューブの生成時にアモルファスカーボンやグラファイトも発生するが、これを抑制する為には炭素に対してエッチング作用をもつ水素や酸素を添加するとよい。またプラズマの一部に外部よりガスを供給することによって、プラズマ温度を急激に下げ生成粉を急冷することができ、これによってもアモ

ルファスカーボンやグラファイトなど副生成物の生成を抑制することができる。

【0015】さらに、カーボン単層ナノチューブを捕集するための基板を、水冷などにより冷却することにより、多層のカーボンナノチューブの生成を抑制し、単層のカーボンナノチューブを選択的に製造することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明による実施の一形態を以下に説明する。

【0017】本発明のカーボン単層ナノチューブ製造方法は、無電極の高周波プラズマを用いるため、アーク放電における電極の消耗の問題が原理的に無く、長時間運転が可能である。

【0018】製造時に生成物の品質に時間的ばらつきが生じないようにするには、炭素原料と触媒金属原料の一定量をプラズマ中に定常的に供給すればよく、このためには触媒金属は粉体の形でキャリアガスの定常流にのせて供給し、炭素原料は流量制御された炭化水素ガスの形態でそれぞれ別に供給する。

【0019】本発明の実施の形態では、通常数百Torrの真空度でアーク領域のプラズマを発生させており、この場合プラズマ中の原子の温度は1万℃の高温に達するため、供給した数 $\mu\text{m}$ の粒径をもつ触媒金属粉体はほぼ完全に蒸発する。炭素原料である炭化水素ガスはプラズマ内でさらに容易に原子化される。

【0020】プラズマ内で原子化された炭素と触媒金属は、プラズマ炎の周縁の低温部で凝集し微粒子を形成する。この微粒子上で触媒作用により、固溶していた炭素原子又は飛来した炭素原子がカーボン単層ナノチューブを形成する。

【0021】ただし、この時アモルファスカーボンやグラファイトも形成されてしまうが、カーボン単層ナノチューブの方が成長速度が速い為、炭素をエッチングする水素や酸素を添加すれば、アモルファスやグラファイトの方がより優先的にエッチングされ、品質の良いカーボン単層ナノチューブが得られる。

【0022】また、微粒子が形成する場所であるプラズマ炎の周縁部に外部よりガスを供給し、プラズマの温度を急激に低下させることにより、成長速度の遅いアモルファスカーボンやグラファイトが十分に形成されないまま、急冷によりそれらの反応を停止させ、品質の良いカーボン単層ナノチューブを得ることができる。

【0023】更に、カーボン単層ナノチューブを捕集する基板を、水冷などにより冷却することにより、多層のカーボンナノチューブの生成を抑制し、単層のカーボンナノチューブを選択的に製造することができる。

【0024】

【実施例】

実施例1

以下に、本発明の一実施例について、図1を参照して説明する。

【0025】本実施例では、高周波プラズマ発生装置において発振周波数4MHzで、約10kWの電力をコイル3に供給することにより、300Torr程度の真空度で数cmのサイズの高周波プラズマ2を形成することができた。

【0026】プラズマの形状を安定させるため、図中上方よりアルゴンガスを毎分約60リットルを供給し、プラズマ内で発生した生成粉はこのガス流に乗って水冷された基板4まで達した後回収される。

【0027】カーボン単層ナノチューブ合成のためには金属触媒を必要とするため、本実施例では、触媒金属を約3~5 $\mu\text{m}$ の粒径をもつ粉体の形態で、流動式の粉体供給装置により毎分3リットルでアルゴンのキャリアガス気流にのせて、ノズル1を経てプラズマまで輸送した。

【0028】なお、このキャリアガスの流量が毎分1リットルを下回る場合には、プラズマ内部に存在する逆向きの気流によって、プラズマ中心部に粉体が供給されずに触媒金属の蒸発が不十分であったので、本実施例ではキャリアガス流を毎分3リットルとした。

【0029】触媒金属の種類としては、鉄、コバルト、ニッケルいずれの場合にもカーボン単層ナノチューブの合成が可能であった。特にニッケル75%、コバルト25%の混合粉を用いたものが最もカーボン単層ナノチューブの収率が良かった。金属粉の標準的な供給量は毎分約100mgであった。

【0030】炭素源としてメタンをプラズマ炎の下流側の周縁部に毎分約1リットル供給した。なお、メタンを供給する場所としてプラズマ炎の上流側を選んでも、毎分1リットル程度の供給量であればプラズマの安定性を損なわないため実用上問題はなかった。

【0031】カーボン単層ナノチューブと共に形成されるアモルファスカーボンやグラファイトの生成を抑制するため、プラズマの下流側に炭素に対しエッチング作用をもつ水素を毎分6リットル供給した。メタンの供給量に対する水素の供給量の比が2か3の場合は触媒金属微粒子の周囲に多量のアモルファスやグラファイトが生成したので、本実施例では水素の供給量の比が5を越えるように選んだ。

【0032】上記の方法により、プラズマ炎より多量の微粒子が煤状に放出し、この微粒子が多くのカーボン単層ナノチューブを含んでいることを電子顕微鏡により確認した。ただしプラズマ炎に晒され1000℃程度の高周波にある基板上で微粒子を回収した場合には、カーボン単層ナノチューブよりも2、3層でできた多層のカーボンナノチューブの方が多く見られ、基板上でカーボンナノチューブが直径方向に成長することが確認できた。従って、単層ナノチューブのみを得るには、水冷などによ

り冷却された基板上で回収するとよい。

#### 【0033】実施例2

アモルファスカーボン及びグラファイトの生成を抑制するため、プラズマ下流部にアルゴンガスを毎分15リットル供給した。アルゴンガス自身には炭素をエッチングする作用は無いが、アルゴン導入に伴うプラズマの急冷を行なうことにより、成長速度の速いカーボン単層ナノチューブを優先的に残し、他のアモルファスカーボンやグラファイトの生成を抑えることができる。

【0034】急冷の現象は、アルゴンガス導入時にプラズマ下流部の輻射強度が低下したことから目視でも確認できた。アルゴンを導入しない場合に比べ、触媒金属微粒子の周囲に存在するアモルファスカーボンやグラファイトが少なくなり、特にグラファイトが著しく減少した。アモルファスカーボンが高温下で結晶性を改善しグラファイトとなる過程をガス急冷が阻害したためと考えられる。

【0035】一方カーボン単層ナノチューブについては、その結晶性を電子顕微鏡で観察したところ、その結晶性にガス冷却法が悪い影響を与えていないことを確認した。

#### 【0036】実施例3

市販で容易に入手できる金属粉は粒径のばら付きが大きいため、触媒金属の原料に金属粉を用いた場合に、粒径の大きな金属粉がプラズマ内で完全に蒸発しきれずに生成物に混入して回収されてしまうことがある。

【0037】これを防ぐ為には金属触媒源として有機金属を用いた。本実施例では鉄の有機金属であるフェロセンを用いた。フェロセンは昇華温度が140℃と低いため、プラズマ中で完全に蒸発し、金属粉を用いた時のような未分解の原料粉は混入していなかった。

【0038】フェロセンを触媒原料として用い炭素原料としてメタンを用い、高効率にカーボン単層ナノチューブを合成することが可能であった。

【0039】なおフェロセン自身にも炭素原子を含んでいるため、メタンを用いずにフェロセンだけでも、収率は悪いながらカーボン単層ナノチューブが合成できた。

#### 【0040】

【発明の効果】従来のアーク放電によるカーボン単層ナノチューブの製造方法では、電極である炭素棒が放電時に消費され、更に電極に埋め込んだ触媒金属はその蒸気圧の高さからより急激に消費される。炭素電極の消耗は

プラズマ状態に時間的変動を生じ、触媒金属の選択的な蒸発はプラズマへの炭素と触媒金属の供給量の変動を生じるため、カーボン単層ナノチューブの長時間合成は困難であった。

【0041】この課題を解決するため、本発明は図1で示すような無電極プラズマ合成装置を用いた。これは4MHzの高周波コイルにより最高温度が約1万℃の高温プラズマを如何なる壁面にも接触させずに形成したもので、時間制限の無いカーボン単層ナノチューブの合成を可能にした。

【0042】触媒金属を数 $\mu\text{m}$ の粒径を持つ粉体の形態で定常キャリアガス流に乗せて供給し、炭素原料はメタンガスとしてガス流量計を介してプラズマに安定供給している。金属触媒と炭素を別系統でプラズマへ供給すれば、各成分元素の供給量比は一定で、品質の揃ったカーボン単層ナノチューブを合成することができる。

【0043】プラズマ内で原子化された炭素と触媒金属は、プラズマ周縁の低温部で凝集し生成粉を形成するが、この時アモルファスカーボンやグラファイトも形成されてしまう。そこで本発明では、カーボン単層ナノチューブが他の相に比べ成長速度が速いことを利用し、炭素をエッチングする水素や酸素を添加することによって、アモルファスやグラファイトをより優先的にエッチングし、品質の良いカーボン単層ナノチューブを得ることが出来た。

【0044】同じ効果を狙った他の手法としては、プラズマ周縁部に外部よりアルゴンガスを供給し、プラズマの温度を急激に低下させることにより、成長速度の遅いアモルファスカーボンやグラファイトが十分に形成されない段階で、急冷により反応を停止させ、品質の良いカーボン単層ナノチューブを得ることが出来た。

【0045】また、冷却された捕集基板を用いれば、複数層のカーボンナノチューブの生成を抑え単層カーボンナノチューブを選択的に得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高周波プラズマによるカーボン単層ナノチューブ製造装置の概念図である。

#### 【符号の説明】

- 1 粉体供給ポート
- 2 プラズマ
- 3 高周波コイル
- 4 捕集基板

(5)

特開平9-188509

【図1】

